

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 8 月 15 日 (15.08.2002)

PCT

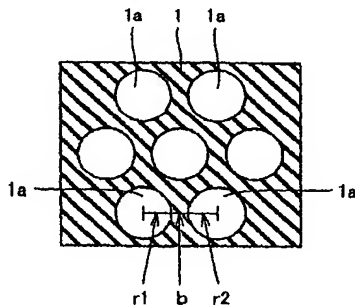
(10) 国際公開番号
WO 02/062727 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C04B 38/00 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00937
- (22) 国際出願日: 2002 年 2 月 5 日 (05.02.2002) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮永 倫正 (MIYANAGA, Michimasa) [JP/JP]; 〒664-8611 兵庫県 伊丹市 昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 内村 昇 (UCHIMURA, Noboru) [JP/JP]; 〒664-8611 兵庫県 伊丹市 昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 小村 修 (KOMURA, Osamu) [JP/JP]; 〒664-8611 兵庫県 伊丹市 昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- | | | |
|---------------|------------------------------|----|
| 特願2001-032245 | 2001 年 2 月 8 日 (08.02.2001) | JP |
| 特願2001-232233 | 2001 年 7 月 31 日 (31.07.2001) | JP |
| 特願2001-278086 | 2001 年 9 月 13 日 (13.09.2001) | JP |
| 特願2002-007096 | 2002 年 1 月 16 日 (16.01.2002) | JP |
| 特願2002-006820 | 2002 年 1 月 16 日 (16.01.2002) | JP |
- (74) 代理人: 深見 久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.); 〒530-0054 大阪府 大阪市 北区南森町 2 丁目 1 番 2 9 号 三井住友銀行南森町ビル Osaka (JP).

[続葉有/

(54) Title: POROUS CERAMIC AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF, AND MICROSTRIP SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 多孔質セラミックスおよびその製造方法ならびにマイクロストリップ基板



(57) Abstract: A method for preparing a porous ceramic which comprises mixing a metal powder as a precursor of a ceramic (1) and a sintering aid, and subjecting the resulting mixture to a heat treatment by microwave heating, thereby allowing the metal powder to undergo oxidation or nitrogenation from the surface thereof and allowing the metal to diffuse toward and outside of an oxide or nitride layer formed in the outer shell of the powder, to prepare a porous ceramic (1) having fine and uniform closed pores (1a). The porous ceramic (1) has fine closed pores (1a) dispersed uniformly in a high proportion and thus exhibits excellent characteristics when used, for example, in an electronic circuit substrate which needs good resistance to moisture, a low dielectric constant and a low dielectric loss as well as good mechanical strength.

(57) 要約:

セラミックス (1) の前駆体である金属の粉末と焼結助剤とを混合し、マイクロ波加熱により熱処理することにより金属粉末をその表面から窒化または酸化反応させ、金属を該金属の外殻に形成した窒化物または酸化物で拡散させることで、均一かつ微細な閉気孔 (1a) を有する多孔質セラミックス (1) を得る。本発明の多孔質セラミックス (1) は、閉気孔 (1a) の割合が高く均一に分散しているため、耐吸湿性と低誘電率、低誘電損失が要求されまた機械的強度も必要である電子回路基板などに用いれば優れた特性を発揮する。



(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明細書

多孔質セラミックスおよびその製造方法ならびにマイクロストリップ基板

5 技術分野

本発明は、多孔質セラミックスおよびその製造方法に関し、より特定のには、各種配線回路基板に用いられる電気絶縁材料や軽量で耐吸湿性の構造材料である多孔質セラミックスおよびその製造方法に関するものである。

10 また本発明は、1 GHz 以上、特に 30 GHz 以上の高い周波数の導波路を形成するために用いられるマイクロストリップ基板に関し、より特定のには多孔質セラミックスよりなる基板の表面に導体よりなるマイクロストリップラインが形成されたマイクロストリップ基板に関するものである。

背景技術

15 セラミックスは、各種構造材料や電子部品材料として用いられる材料であるが、近年さらなる軽量かつ高強度化あるいは電気的特性の改善などその特性の向上が求められている。たとえば、半導体製造装置部品として使用されるウェハ搬送ステージや描画用ステージなどでは、高精度、高速度駆動のためにステージ材のさらなる軽量化が求められている。また、電子機器に用いられる回路基板や絶縁材料などにおいては、昨今の高周波化に伴い、より低誘電率、低誘電損失の材料が
20 強く求められるようになっている。

そのために、セラミックスを多孔質にして用いることが有効であると考えられる。たとえば、セラミックスの相対密度を 50 % に低減すれば、その重量を 50 % に低減できる。また、空気は誘電率は約 1 であり、誘電損失が 0 と優れた電気絶縁性を示すので、多孔質セラミックスは、低誘電率、低誘電損失が求められ
25 る材料として望ましい特性が得られる。

しかし、単にセラミックス焼結体の焼結工程での制御によって微細な気孔が均一に分散された多孔質焼結体を得ることは困難である。通常の場合は、粗大気孔の発生による強度の低下や特性が不均一になるといった問題が生じる。また、得

られた多孔質焼結体の気孔はほとんどが開気孔であるので、セラミックス本来の耐湿性が損なわれ、水分による電気的特性（誘電率、誘電損失）の著しい悪化や各種特性のバラツキなど、実用上望まれる特性が得られないという問題もあった。

そこで、微細な閉気孔からなる多孔質材料を得る手法が種々考案されている。

- 5 たとえば、特開平 3-177372 号公報には、靱性の向上を目的として、熱膨張係数の異なる相を含有させることにより、閉気孔を合計したときの体積比が 0.07~27.5% である SiC 基多孔質焼結体が開示されている。しかし、この方法では、27.5% 以上の閉気孔を有する SiC 基多孔質焼結体を得ようとするれば、耐酸化性の低下や、気孔径が増大するという問題がある。

- 10 また、特開平 5-310469 号公報には、直径 2~10 μm の閉気孔率が 5~15% である高純度カルシア焼結体が示されている。この焼結体を得る方法は、炭酸カルシウムと水との泥漿中にフェノールアルデヒドのような起泡剤あるいはカーボンブラックのような可燃性微粉を混合して焼成することによるとある。しかしこの方法では、閉気孔内に起泡剤あるいは可燃性微粉の残渣が存在し、また
15 起泡剤を増すと形状の保持が困難になるので、閉気孔率を大きくすることができないという問題がある。

- さらに、特開平 6-157157 号公報には、セラミックス内部の閉気孔の圧力と焼成炉内の圧力を平衡させることにより、閉気孔を形成した軽量かつ高強度なセラミックスが示されている。しかし、この方法では、気孔径を制御することが困難であるという問題がある。
20

- また、特開平 11-116333 号公報には、ホウケイ酸ガラスを熱処理で分相化し、可溶性相を溶出させ、粉碎した後、表面のみを火炎で熔融させて閉気孔化することにより、ナノメートルオーダーの閉気孔を持つ多孔質ガラスを調整する。このガラスを結晶化熱処理して得た多孔質骨材を使用して、ガラス/骨材/樹脂
25 球の混合物を調整し、グリーンシート積層法でセラミックス回路基板を作製する方法が示されている。この方法で得られるセラミックス回路基板の比誘電率は 2 以下で、熱膨張係数は 13~17 ppm/°C である。この方法では、熱処理で分相化し、可溶性相を溶出する材料に限定される。また、プロセスが複雑であるばかりでなく、異なる相に複合化して用いる必要があるため、本来の機械的、電気

的特性が得られない。さらに、一旦開気孔が雰囲気気にさらされ、水分の吸着などが生じると、これを完全に解離、制御することは困難であるという問題がある。

上記のように閉気孔を形成させる従来の技術は、起泡剤や溶融物あるいは熱膨張係数の異なる相などマトリックス相とは異なる第2相を添加する必要があるため、第2相あるいは第2相の残渣により電氣的、機械的特性が大きく低下するという問題がある。また、気孔率を大きくするとマトリックス骨格が形成できなくなったり、気孔径が制御できなくなるなど、形成できる気孔率、気孔径に限界があった。

また、多孔質セラミックスは、軽量、断熱性、易加工性、焼成時の高寸法精度（低収縮）、低誘電性などの優れた特性を有し、各種構造材料、フィルタ・真空チャック用部材、および絶縁部材（基板）、低誘電損失部材（基板）など電子材料への応用が期待できる。

しかし、多孔質セラミックスは表面に気孔による凹凸が存在するため、表面精度が十分でなく、上記用途に応用するためには、耐摩耗性や摩擦特性、または表面への機能性薄膜、導電パターンなどを形成する際の膜の密着性、平坦性、膜密度（ピンホール）、寸法精度および耐湿性などが劣るという問題があった。

そこで、多孔質表面を平滑化する方法として、緻密体セラミックスと同様に、表面を研削・研磨加工するか、または多孔質材表面にセラミックススラリーを含浸させた後、焼結し、表面を緻密化する方法などが報告されている（特開昭61-53146号公報、特開平1-164783号公報、特開平1-215778号公報、特公平1-47435号公報）。

しかし、緻密体と同様の方法で加工するだけでは、気孔による凹凸が残留するため、サブミクロンオーダーの平滑な表面を得ることが困難である。また、多孔質セラミックス表面にセラミックス、ガラス粒子などを堆積させるだけでは、十分平坦な表面を得ることは困難であり、堆積粒子の脱落など信頼性が低いものになってしまう。

さらに、多孔質材表面に緻密質セラミックスシートを積層するか、または緻密質セラミックススラリーを含浸して焼成する場合においては、緻密質セラミックス部分の収縮率が大きいいため、セラミックスの緻密領域と多孔質領域で応力が発

生し、基材が変形（反り）するか、目的とした緻密な層が形成されないか、または容易に剥離したり、十分な平滑性が得られない問題がある。また、製造プロセスとしても工程が増え、生産性が劣るなどの問題が生じる。

5 また、従来の高周波回路基板としては、たとえば、倉石源三郎著、「詳解 例題・演習マイクロ波回路」1983年東京電機大学出版局発行や、特開平6-244298号公報に示されるように、パッケージと集積回路（IC）を接続するための中継基板や、基板上にICや抵抗、コンデンサなどを実装したハイブリッドIC用基板として誘電体基板が用いられている。このような用途の誘電体基板
10 材料として、アルミナ（ Al_2O_3 ）、ガラス、エポキシ樹脂などが用いられている。

このような材料の中でマイクロ波やミリ波などの高い周波数域の用途では、基板の材料としては、ほとんどアルミナが採用されている。アルミナが採用される理由としては以下の点が挙げられる。

（i） エポキシ樹脂などの樹脂系材料は、アルミナに比べて低い比誘電率を示すが、250℃程度の耐熱性しか示さない。そのため、一般的にマイクロ波用ICを接合するために用いられるろう材としてのAu-Sn合金の接合温度（320℃程度）に耐えることができない。
15

（ii） 有機系材料からなる基板を用いると、誘電正接（ $\tan \delta$ ）がセラミックス系の材料に比べて10～100倍であるため、伝送損失が大きくなる。

20 また、特にコンピュータ用マザーボードの伝搬遅延時間を減少させるために、種々の誘電体基板を採用する試みがなされている。その基板材料は、従来のセラミックス（アルミナ）にガラスや樹脂などの比誘電率の低い材料を混合したものである。

しかしながら、ガラスを混合する場合、その比誘電率が4～5、最低でも3.5であるため、伝搬遅延時間を減少させるために基板の比誘電率を低くするには限界があった。また、樹脂系の材料を混合する場合、主材料としてのアルミナが有する耐熱性を低下させるという問題があった。
25

さらに、特開平3-93301号公報や特開平5-182518号公報で開示されている例によれば、多孔質のプラスチックやポリマ樹脂という有機系の材料

が誘電体基板の材料として用いられている。しかしながら、このような材料を用いることにより、信号伝達遅延時間などの伝送損失を低減するために基板の比誘電率を低くすることができたとしても、ICチップなどを接合するための耐熱性を備えることはできない。

- 5 ところで、従来から、マイクロ波やミリ波などの高い周波数域でアルミナからなる誘電体基板が用いられているが、アルミナはその比誘電率が約9～10と非常に大きいため、以下の問題がある。

(a) 比誘電率が1の空気と接する回路基板の部分において比誘電率の差が大きいため、電磁波の不要モードが発生し、伝送損失を生じる。

- 10 (b) ミリ波などの高い周波数域では、導波管よりも小型化可能な誘電体導波路が集積回路の基本要素として使用される。誘電体導波路には多くの種類があるが、集積化に適した平面構造の基本型として、マイクロストリップ線路が採用される。

- 15 このようなマイクロストリップ線路では、ストリップ導体が隣接して誘電体基板の上に形成された場合、隣接導体間の結合容量が大きくなり、相互干渉を起こしやすいという問題がある。

- 20 (c) またマイクロストリップ線路において特性インピーダンスを50Ωに設定しようとする、誘電体基板の厚みとストリップ導体の線幅を1対1に設定する必要がある。そのため、薄い膜厚の誘電体基板を用いた場合、ストリップ導体の線幅が細くなってしまう。その結果、そのストリップ線路における伝送損失が大きくなると同時に、線幅の精度が特性インピーダンスの変動に与える影響が大きいという問題がある。

なお、特性インピーダンス Z_0 は、上記の「詳解 例題・演習マイクロ波回路」第187頁によれば、以下の式で計算され得る。

25
$$a = \frac{1 + 1/\epsilon_r}{2}, \frac{\Delta W}{t} = \frac{1}{\pi} \left[1 + \ln \frac{4}{\sqrt{\left(\frac{t}{h}\right)^2 + \left\{ \frac{1}{\pi(\frac{W}{t} + 1.1)} \right\}^2}} \right]$$

$$W' = W + a\Delta W, \quad b = \left(\frac{14 + 8/\epsilon_r}{11} \right) \left(\frac{4h}{W'} \right)$$

$$Z_0 = \frac{42.4}{\sqrt{\epsilon_r + 1}} \ln \left\{ 1 + \left(\frac{4h}{W'} \right) \left(b + \sqrt{b^2 + a\pi^2} \right) \right\}$$

ここで、 ϵ_r は基板の比誘電率、 W は線路導体（ストリップ導体）の幅、 t は線路導体の厚み、 h は誘電体基板の厚みを示す。

- 5 (d) マイクロストリップ線路における伝送損失、具体的には減衰定数 α は、上記の文献の第 189 頁によれば、以下の式で与えられる。

$$\alpha = \frac{72K}{WZ_0} \sqrt{\frac{f}{\sigma_T}} + 91f \sqrt{\epsilon_{eff}} \frac{1 - (1/\epsilon_{eff})}{1 - (1/\epsilon_r)} \tan \delta \text{ [dB/m]}$$

- 10 ここで、 ϵ_{eff} は線路の実効比誘電率、 ϵ_r は誘電体基板の比誘電率、 $\tan \delta$ は誘電正接、 σ_T は導体の比導電率（国際標準軟銅（ $\sigma = 5.8 \times 10^7$ [s/m]）を 1 とした導体の比導電率）、 K はストリップ線路の断面構造と周波数によって決定される係数を示す。

- 上の式から明らかなように、伝送損失、すなわち減衰定数 α は比誘電率 ϵ_r 、誘電正接 $\tan \delta$ 、周波数 f に比例して増大する。このことから、ミリ波のような高い周波数域では、伝送損失を低減するためには、比誘電率のできるだけ小さい材料が基板材料として選ばれる必要がある。しかしながら、アルミナは、その比誘電率が 9 ~ 10 と大きいため、伝送損失が大きくなる。

また、組立時のハンドリングなどを考慮すると、マイクロストリップ基板の強度は一定値以上であることが必要である。

- 20 これらの課題を解決するものとして、たとえば特開平 8-228105 号公報には、誘電体基板に、開気孔を有する多孔質セラミックスを用いる技術が示されている。しかし、このような開気孔の多孔質セラミックスを用いた場合でも、以下のような問題点がある。

(1) 気密性および誘電体損失

- 25 (i) 開気孔であるため、吸水率の制御が難しく、時には水蒸気の溜め込みなどによりセラミックス特有の信頼性の低下が生じる。特に高周波域において、微量の吸湿成分や、表面に生成した OH 基は著しい誘電損失の要因となる。これ

は、1 GHz 以上の周波数域において水の誘電正接 $\tan \delta$ が 0.1 ~ 1 と著しく大きいためであり、この場合、誘電率が低下しても誘電損失が増大するからである。

- 5 (ii) 高周波パッケージ部材などにおいては、気密封止が必須となる。しかし、開気孔の多孔質材は気密性を有しておらず、さらに使用時の吸着ガス放出などの懸念があるため、気密性が必要な用途には使用できない。

(2) 面粗度

- 10 開気孔の多孔質体の場合、表面を加工しても平坦化することが困難なため、表面凹凸からの放射損が生じたり、表面導体における導体損が大きくなり、精密な回路形成が難しい。

(3) ビアホール

基材中にスルーホールを形成し、金属ペーストを充填する場合、基材が開気孔の多孔質体であると、金属ペーストがスルーホール以外の部分へ侵入して絶縁抵抗が低下したり導体損が増大する。

- 15 このような多孔質体の問題点の一部を解決するために緻密体を併用して用いる方法が、たとえば特開平 4-88699 号公報、特開平 4-125990 号公報などに開示されている。しかし、これらの手法では緻密体により多孔質体の強度が補われても、気密性を完全に確保することは困難であり、また一旦生成した表面基や吸湿による誘電損失の増大を避けられない。さらに緻密質層と多孔質層と
20 では収縮率が異なるため、これらを積層したり組合せて用いる場合には応力や亀裂発生の要因となる。

- また、多孔質材を樹脂中に分散させるか、または多孔質体に樹脂を含浸させて用いる手法が、たとえば特開昭 64-33946 号公報、特開平 3-177376 号公報に開示されている。しかし、樹脂を用いると耐熱性が低下すること、また樹脂を用いるため高い気密性が得られず、セラミックス単体と比較して誘電損失も比較的高くなる。また添加する多孔質材に表面処理などの特殊な処理が必要
25 となる。

発明の開示

本発明の一の目的は、均一かつ微細な閉気孔を有する多孔質セラミックスおよびその製造方法を提供することである。

本発明の他の目的は、生産性に優れた方法により製造可能な、表面平滑性多孔質セラミックスおよびその製造方法を提供することである。

5 本発明のさらに他の目的は、高周波の伝送損失を低減し、かつ気密性、耐熱性に優れたマイクロストリップ基板を提供することである。

本発明の一の局面に従う多孔質セラミックスは、相対密度が70%未満であり、全気孔中の閉気孔の割合が50%以上である。さらには、相対密度が50%未満であり、全気孔中の閉気孔の割合が90%以上である。通常多孔質セラミックス101の場合、第2図に模式的に示すように粒子101a間が気孔となっているのに対し、本発明の多孔質セラミックスは、第1図に模式的に示すように粒子1aが中空状となった構造を有するので、緻密質部分（骨格部）1がネットワーク状に連続した構造となる。かつ粗大な空孔1aを含まないので、従来の多孔質セラミックス101より優れた機械的強度を有するほか、条件によっては高熱伝導性が得られる。特に、粒子が中空化するため均一な径の空孔1aが分散した構造を有する多孔質セラミックス1の任意の断面において、隣接する2つの空孔1aの半径 r_1 、 r_2 とセラミックス部1の幅 b とを、 $(r_1 + r_2) / b > 1$ とすることができる。より好ましくは、 $(r_1 + r_2) / b > 2$ である。また、構成相がセラミックスと酸窒化物相とからなる多孔質セラミックスである。さらに、前記セラミックスが窒化ケイ素、酸化ケイ素、窒化アルミニウムおよび酸化アルミニウムよりなる群から選ばれる少なくともいずれかを含有する。

また、少なくとも一部の絶縁層が前記多孔質セラミックス材料からなることを特徴とするセラミックス回路基板である。

また、本発明の多孔質セラミックスは、多孔質セラミックスの前駆体である金属粉末からなる成形体を作製し、反応ガス中で熱処理する製造方法によって得ることができる。さらに、前記成形体をマイクロ波照射下で熱処理することにより、中空化したセラミックス粒子からなる多孔質セラミックスを得ることができる。また、金属粉末がシリコンであり、多孔質セラミックスが窒化ケイ素または酸化ケイ素である。あるいは、金属粉末がアルミニウムであり、多孔質セラミックス

が窒化アルミニウムまたは酸化アルミニウムである。

本発明の他の局面に従う多孔質セラミックスは、表面面粗度 (Ra) が $0.5 \mu\text{m}$ 未満で、気孔率が 30% 以上であるセラミックスからなる。

5 上記他の局面において好ましくは、セラミックスの表面領域の構成元素が、該セラミックスの構成元素を含み、かつ該セラミックスの内部の組成比とは異なる。

上記他の局面において好ましくは、セラミックスがアルミナ、シリカ、窒化ケイ素、窒化アルミニウムおよび炭化ケイ素よりなる群から選ばれる少なくともいずれかを含有する。

10 上記他の局面において好ましくは、セラミックスの主相が窒化ケイ素であって、該セラミックスの表面領域にアルミニウム (Al) を含有する。

上記他の局面において好ましくは、金属、酸化物または窒化物薄膜が表面上に形成されている。

上記他の局面において好ましくは、パターニングされた金属導体が表面上に形成されている。

15 上記他の局面において好ましくは、気孔率が 30% 以上の多孔質セラミックス表面を、砥粒とセラミックスの固相反応を利用して加工することにより、多孔質セラミックスの表面が平坦化される。

20 本発明のマイクロストリップ基板は、基板と、その基板の表面に形成された導体よりなるマイクロストリップラインと、基板の裏面に形成された金属板およびメタライズ層の少なくともいずれかを含むベース層とを備え、基板は、気孔率が 30% 以上で、全気孔中の閉気孔の割合が 50% 以上のセラミックス多孔体を含んでいる。なお気孔率とは、基板の体積中に占める空隙の割合のことである。

25 本発明のマイクロストリップ基板では、基板にセラミックス多孔体が用いられている。これにより、 500°C 以上の耐熱性を有する基板を提供することができる。また、セラミックス多孔体の気孔率を制御することにより、従来のガラス (SiO_2) の比誘電率よりも小さい比誘電率を有する基板を実現することができる。

セラミックス多孔体の気孔率は 30% 以上である。気孔率が 30% 未満であると、セラミックス多孔体の材料によっては、その比誘電率がシリカガラス (Si

O₂) 本来の比誘電率よりも大きくなり、従来のガラスからなる誘電体基板よりも低い比誘電率を実現することができないからである。

5 また全気孔中の閉気孔の割合は50%以上であるため、吸水率の制御が容易であり、吸水などによる誘電損失を低減することができるとともに、気密封止が容易となるため気密性が必要な用途に使用することもできる。また、閉気孔の割合が50%以上と高いため、表面を平坦に加工することが容易であり、表面凹凸からの放射損や、表面導体における導体損を抑制することができる。さらに、スルーホールを形成した場合でも金属ペーストがスルーホール以外の部分へ侵入することも抑制でき、それによる導体損を抑制することもできる。

10 また、閉気孔の割合が50%以上であるため、樹脂、有機物など損失や気密性阻害の要因となる成分を含有することなく、高周波の伝送損失を低減しかつ気密性および耐熱性に優れたマイクロストリップ基板を得ることができる。

15 また、基板の裏面にベース層が設けられているため、このベース層によって基板の強度を大きく補強することができる。それゆえ、多孔体の如き強度の低い材料であっても、ベース層を設けることにより組立時のハンドリングに必要な一定の強度を確保することが可能となる。

20 上記のマイクロストリップ基板において好ましくは、ベース層は、ガラス基板と、そのガラス基板の表面に形成されたメタライズ層と、ガラス基板の裏面に形成された第2のメタライズ層とを有し、メタライズ層が基板の裏面に接するように配置されている。

このようにベース層には、多孔体の強度の補強などを目的として、種々の構成のものを用いることができる。

25 上記のマイクロストリップ基板において好ましくは、セラミックス多孔体は、気孔率が50%以上で、全気孔中の閉気孔の割合が80%以上であり、より好ましくは90%以上である。

これにより、樹脂、有機物など損失や気密性阻害の要因となる成分を含有せずに、さらに高周波の伝送損失を低減し、かつ気密性および耐熱性に優れたマイクロストリップ基板を形成することができる。

上記のマイクロストリップ基板において好ましくは、セラミックス多孔体が、

酸化アルミニウム、窒化ケイ素および窒化アルミニウムよりなる群から選ばれる少なくともいずれかを含むセラミックスから形成される。

これらの材料の選択は、機械的強度、誘電正接 ($\tan \delta$)、耐熱性の観点からなされる。また基板を構成するセラミックスは、上記の中から2種以上の材質を複合することによって形成されてもよい。

なお、セラミックス多孔体の材料としてアルミナ、窒化ケイ素、酸化ケイ素を用いた場合、以下の表に示されるように原理的には、気孔率に従って比誘電率を低下させることが可能である。

表 1

気孔率 A ϵ_r	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
アルミナ(10)	9	7.9	6.3	5.1	4	3.2	2.5	1.9	1.6	1.2
Si_3N_4 (7)	6.4	5.8	4.7	3.9	3.2	2.6	2.2	1.8	1.5	1.2
SiO_2 (3.5)	3.3	3.1	2.7	2.4	2.1	1.9	1.7	1.5	1.3	1.1

上記のマイクロストリップ基板において好ましくは、セラミックス多孔体の任意の断面において、互いに隣り合う2つの空孔のそれぞれの半径 r_1 、 r_2 とセラミックス部分の幅 b とが、 $(r_1 + r_2) / b > 1$ の関係を満たす。

このような構成とすることにより、さらに誘電損失を低減することができる。

15 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の多孔質セラミックスの断面組織の模式図である。

第2図は、従来の多孔質セラミックスの断面組織の模式図である。

第3A図～第3C図は、本発明の多孔質セラミックスの焼結過程を示した断面図であり、第3A図は成形した状態を示し、第3B図は焼結初期の状態を示し、第3C図は焼結が完了した状態を示す。

第4A図～第4D図は、本発明の多孔質セラミックスの焼結過程における1つの金属粒子の変化を模式的に説明する断面図であり、第4A図は焼結前の状態を示し、第4B図は焼結初期の状態を示し、第4C図は焼結が進行した状態を示し、第4D図は焼結が完了した状態を示す。

第5図は、表面平滑性多孔質セラミックスが得られる工程を概略的に示す断面図である。

- 第6図は、本発明のマイクロストリップ基板の一の構成を示す斜視図である。
第7図は、本発明のマイクロストリップ基板の一の構成を示す平面図である。
第8図は、本発明のマイクロストリップ基板の一の構成を示す側面図である。
第9図は、本発明のマイクロストリップ基板の他の構成を示す斜視図である。
5 第10図は、本発明のマイクロストリップ基板の他の構成を示す平面図である。
第11図は、本発明のマイクロストリップ基板の他の構成を示す側面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例および実験例について説明する。

10 (実施例1)

- 本発明の多孔質セラミックスについて、その製造方法を絡めて以下詳述する。
本発明の多孔質セラミックスは、金属粉末と焼結助剤粉末とを準備する工程と、
これらの粉末を混合し混合粉末とする工程と、同混合粉末を成形し成形体とする
15 工程と、同成形体を窒素または酸素の存在する雰囲気下で焼結し、金属窒化物ま
たは金属酸化物の焼結体とする工程とを含む方法によって得られる。閉気孔は、
セラミックスの前駆体である金属粉末を中空化することによって得られる。相対
密度と全気孔中の閉気孔の割合は、出発原料である金属粉末の粒度によって制御
することができる。金属粉末は、市販の高純度金属粉末を用いることができる。
しかし、金属粉末の表面には、自然酸化膜やその後の熱処理により熱酸化膜が形
20 成される。酸化物セラミックス以外の場合は、これらの酸化膜の量によって中空
化の度合いが著しく変化するので、金属粉末中の酸素量の制御は重要である。酸
素量は、金属酸化物に換算して0.4mol%以上1.5mol%以下の範囲の
ものを選択することが望ましい。

- 金属粉末の平均粒径は、0.1 μ m以上15 μ m以下が好ましい。0.1 μ m
25 未満になると比表面積が大きいので、前記酸素量の制御が困難となり、また15
 μ mを超えると、完全に中空化するための反応時間が長くなるので経済的ではな
い。

前記金属粉末に焼結助剤として希土類酸化物が添加される。希土類酸化物は、
Yb₂O₃、Sm₂O₃、Er₂O₃、Gd₂O₃、Y₂O₃から得られる少なくとも1種

処理方法によって異なる。個々の閉気孔の大きさは、基本的には、出発原料である金属粉末の粒度に依存する大きさとなるので、金属粉末の粒径が均一であれば、閉気孔の大きさは均一であり、粗大な閉気孔が含まれることはない。

5 熱処理は、カーボンヒータ炉などで行なうことができる。金属粉末の拡散を促進し、粒成長による中空構造の消失を抑制するために、マイクロ波を用いた熱処理が好ましい。特に20GHz以上の周波数のマイクロ波を照射して加熱すると、金属粉末の外殻に形成される金属窒化物あるいは金属酸化物への金属の拡散をより促進することができるので、金属粉末の中空化が容易になるので好ましい。

10 熱処理温度は、出発原料の金属粉末によって好ましい温度範囲が異なるので、以下に、Siを窒化して Si_3N_4 の多孔質セラミックスを得る場合を例に挙げて詳述する。Siを窒化する熱処理温度は、1200℃以上が好ましい。1200℃未満では金属粉末の窒化反応の進行が遅くなり経済的ではない。また、カーボンヒータ加熱では1500℃以下、マイクロ波加熱では1750℃以下の温度が好ましい。これより高い温度では金属窒化物の相変態や粒成長が生じるので、
15 中空化構造が変化して本発明の多孔質セラミックスを得ることが困難となる。

また、最高温度までの昇温は、2段階以上に分けて階段状に昇温するのが好ましい。これは、金属の窒化反応は発熱反応であるので、一度に最終焼結温度まで昇温すると、自らの発熱によって温度が金属の融点を超え、金属の溶融が発生するためである。金属の溶融が発生すると、未反応の溶融塊となり粗大な空孔が発生したり、成形体から溶出したりするので、多孔質セラミックスの機械的、電気
20 的特性の劣化を引起す。他の金属粉末を出発原料とする場合や酸化反応させる場合でも、温度条件は変わるが、2段階以上に分けて階段状に昇温することが好ましいことに変わりはない。

熱処理時の雰囲気は、窒化物を得ようとする場合は、 N_2 あるいは NH_3 を含む
25 非酸化性雰囲気とする。酸化物を得ようとする場合は、 O_2 を含む酸化性雰囲気とする。いずれの場合も圧力に限定はないが、1気圧(101kPa)以上5気圧(507kPa)以下が好ましい。

以上のようにして得られる本発明の多孔質セラミックスは、金属粉末の個々の粒子が中空化することにより、均一な径の空孔が分散した組織となる。実質的に

無機セラミックス単一層の多孔質セラミックスである。このため、耐吸湿性に優れ、低誘電率、低誘電損失である多孔質セラミックスである。相対密度は70%未満であり全気孔中の閉気孔の割合は50%以上となる。さらに、原料金属粉末の平均粒径、表面の酸素量、焼結助剤の種類、焼結条件を選べば、相対密度が50%未満で全気孔中の閉気孔の割合が90%以上とすることができる。

本発明の多孔質セラミックスの任意の断面において、第1図に示すように隣接する空孔1aの半径をそれぞれ r_1 、 r_2 とし、セラミックス部1の厚みを b とすると、 $(r_1 + r_2) / b > 1$ となるものができる。つまり原料金属粉末の平均粒径、表面の酸素量、焼結助剤の種類、焼結条件を選べば、空孔1aの直径がセラミックス1の厚みの2倍以上とすることができる。より好ましくは、 $(r_1 + r_2) / b > 2$ である。

このような組織にすることによって、誘電損失をより低減することができる。また、本発明の多孔質セラミックスの誘電損失は、 10^{-4} 程度以下となる。機械的特性として、3点曲げによる抗折強度は、150MPa以上であり、優れた電気的、機械的特性を有する多孔質セラミックスである。

本発明の多孔質セラミックスの材料系や製造方法は、限定されるものではないが、特に Si_3N_4 、 SiO_2 、 AlN 、 Al_2O_3 などの材料において構造材料や電子材料として有用である。セラミックスの前駆体として、SiあるいはAlの金属粉末を出発原料として用い、この金属粉末を窒化あるいは酸化させる反応過程で、金属元素の外殻への拡散を促進することによって、均一な空孔が微細に分散した多孔質セラミックスを容易に得ることができる。

以下、本実施例に関する実験例について説明する。

実験例1

平均粒径 $1\mu m$ のSi粉末と焼結助剤として平均粒径 $0.8\mu m$ の表2に記載の希土類酸化物とを準備した。希土類酸化物はSi粉末に対し0.8mol%となるように準備した。各粉末はいずれも市販のものである。なお、Si粉末表面の酸素量は、不活性ガス融解、赤外線検出法で測定し、 SiO_2 換算で0.7mol%であることを予め確認したものを用意した。準備した各粉末を、エチルアルコールを溶媒として、24時間ボールミル混合した。混合後、自然乾燥し、乾

式プレスを用いて、 $\phi 23 \times 3 \text{ mm}$ と $4.5 \times 7 \times 4.5 \text{ mm}$ のサイズに成形した。この成形体を大気圧の窒素雰囲気中で周波数 28 GHz のマイクロ波加熱により、 1200°C で3時間保持した後に 1400°C に昇温し、その温度で3時間保持した。2段階で昇温した理由は、シリコンの窒化反応が、 1400°C において発熱反応 ($\text{Si} + 2/3 \text{ N}_2 = 1/3 \text{ Si}_3\text{N}_4 + 64 \text{ kJ}$) であるので、一度に 1400°C まで昇温すると自らの発熱によって、温度が 1400°C 以上になりSiの熔融などが発生したためである。自然冷却後、 $\phi 20 \times 1 \text{ mm}$ ならびに $3 \times 4 \times 40 \text{ mm}$ のサイズに外周研削盤と平面研削盤を用いて仕上げ加工した。仕上げ加工した焼結体を用いて、次のようにして各特性を測定した。なお、焼結体は、X線回折によって、金属Siは残存しておらず、すべて Si_3N_4 になっていることを確認した。

全気孔率は、焼結体の寸法と重量から見かけの密度を算出し、また理論密度を焼結助剤の添加量から混合則により計算して求め、次の式から求めた。(1-見かけ密度/理論密度) $\times 100$ (%)。

閉気孔比率は、水銀ポロシメーターにより、開気孔容積を測定し、次の式により算出した。(全気孔容積-開気孔容積) / 全気孔容積 $\times 100$ (%)

隣接する空孔の半径 r_1 、 r_2 およびセラミックス部の厚み b は、焼結体を切断し、断面を研磨した後、SEMにより観察した。そのSEM写真により、空孔の中心点を2次元で重心位置となる点として定め、第1図に示すように任意の隣接する空孔1aの中心点を結び、空孔1aの半径 r_1 、 r_2 とセラミックス部1の厚み b とを測定した。50ヵ所を測定した結果の平均値を表2に併せて示す。

電気的特性として、 1 GHz における誘電損失 ($\tan \delta$) をJIS C 2141に規定された測定方法によって測定した。また機械的特性として、JIS R1601に規定された強度試験片形状に仕上げ、3点曲げ強度を同規定に基づいて測定した。これらの結果を表2に併せて示す。また、参考のために Si_3N_4 を原料とする緻密な焼結体の特性を「参1」として、 Si_3N_4 を原料として特開平9-249457号公報に示された方法により作製した多孔体の特性を「参2」として、 SiO_2 多孔体の特性を「参3」として表2に併せて示す。なお、「参1」と「参2」との参考例の焼結助剤である Y_2O_3 の添加量は、5mol%

であり、「参 1」の緻密体には Y_2O_3 の他に Al_2O_3 を 3 w t %含有させた。

「参 3」の SiO_2 は添加剤を含有させずに、ホウケイ酸ガラスから可溶性相を溶出したものである。

表 2

No.	焼結助剤の種類	全気孔率 (%)	閉気孔比率 (%)	$(r1+r2)/b$	$\tan \delta$ ($\times 10^{-6}$)	抗折強度 (MPa)
1*	La_2O_3	58	10	0.8	120	40
2*	Nd_2O_3	59	20	0.54	110	50
3	Sm_2O_3	88	98	2.66	5	300
4	Er_2O_3	80	92	2.43	12	250
5	Gd_2O_3	65	65	1.81	70	190
6	Y_2O_3	60	65	2.01	70	220
7	Yb_2O_3	78	99	2.61	6	300
8*	Al_2O_3	28	2	0.3	320	60
9*	Fe_2O_3	38	<1	0.2	400	50
参 1	Y_2O_3	0	0	0	350	
参 2	Y_2O_3	52	8	0.9	600	
参 3	...	75	6	1.8	1000	

5

*印は比較例

表 2 からわかるように、本発明の焼結助剤を添加して得られる焼結体は、気孔率が 50 % 以上すなわち相対密度が 50 % 以下であり、閉気孔の比率は、50 % 以上である。また誘電損失は、従来の多孔質セラミックスに比べて、 1×10^{-4} 以下と低く、抗折強度は 150 MPa 以上と優れた電氣的・機械的特性を有していることがわかる。また、 $(r1+r2)/b$ の値は、焼結助剤を選べば、1 以上すなわち空孔の直径がセラミックス部と同等以上である多孔質セラミックスとなっている。空孔の直径は、たとえば No. 3 の試料で、 $0.7 \mu m$ であった。

10

実験例 2

平均粒径 1、10、 $15 \mu m$ の 3 種類の Si 粉末と焼結助剤として平均粒径 $0.8 \mu m$ の Sm_2O_3 とを準備した。 Sm_2O_3 は Si 粉末に対し 1.0 mol % となるように準備した。各粉末はいずれも市販のものである。実験例 1 と同様の方法で、混合、成形、焼結、仕上げ加工を行なった。 Si 粉末の表面酸素量ならびに全気孔率、閉気孔比率および誘電損失を実験例 1 と同様に測定した結果を表 3 に示す。

20

表 3

No.	Si 粉末粒径 (μm)	表面酸素量 (mol%)	全気孔率 (%)	閉気孔比率 (%)	$\tan \delta$ ($\times 10^{-5}$)
10	1	1.028	72	92	10
11	10	0.860	75	95	10
12	15	0.520	60	65	90

表 3 からわかるように、Si 粉末表面の酸素量 (SiO₂ 換算) は、粉末の平均粒径が大きいほど少なくなる。全気孔率、閉気孔比率および誘電損失は、出発原料である Si 粉末の平均粒径によって異なることがわかる。

5 実験例 3

平均粒径 1 μm の Si 粉末と焼結助剤として平均粒径 0.8 μm の Yb₂O₃ とを準備した。Yb₂O₃ は Si 粉末に対して表 4 の割合となるように準備した。Si 粉末表面の酸素量は、SiO₂ 換算で 0.7 mol% のものとした。各粉末はいずれも市販のものである。これらの粉末を用いて、実験例 1 と同様の方法で、
10 混合、成形、焼結、仕上げ加工を行なった。各焼結体の全気孔率、閉気孔比率および誘電損失を実験例 1 と同様に測定した結果を表 4 に併せて示す。

表 4

No.	焼結助剤添加量 (mol%)	全気孔率 (%)	閉気孔比率 (%)	$\tan \delta$ ($\times 10^{-5}$)
13*	0.08	65	30	100
14	0.39	67	98	10
15	1.5	50	85	40
16*	2.6	42	45	220

*印は比較例

表 4 からわかるように、焼結助剤の添加量が 0.2 mol% 未満の場合、全気
15 孔率は 65%、すなわち相対密度が 35% となり 50% 未満であるが、閉気孔の比率は 30% と低くなっており、焼結工程での Si 粒子の中空化が十分に行なわれていない。また、添加量が 2.5 mol% を超えると全気孔率は 42%、すなわち相対密度は 58% となり 70% 未満であるが、閉気孔の比率は 45% と低くなっており、粒成長により閉気孔の割合が少なくなったことがわかる。

20 実験例 4

平均粒径 1 μm の Si 粉末と焼結助剤として平均粒径 0.8 μm の Er₂O₃ とを準備した。Er₂O₃ は Si 粉末に対し 0.6 mol% となるように準備した。

Si 粉末表面の酸素量は、SiO₂換算で表5に記載のものを使用した。これらの粉末を用いて、実験例1と同様の方法で、混合、成形、焼結、仕上げ加工を行なった。各焼結体の全気孔率、閉気孔比率および誘電損失を実験例1と同様に測定した結果を表5に併せて示す。

5 表5

No.	表面酸素量 (mol%)	全気孔率 (%)	閉気孔比率 (%)	tan δ (×10 ⁻⁵)
17*	0.174	67	48	90
18	0.434	65	80	40
19	0.860	70	90	20
20*	1.691	50	35	220
21*	3.271	40	5	250

*印は比較例

表5からわかるように、出発原料であるSi粉末の表面の酸素量によって、できる焼結体の特性が異なる。すなわち、Si粉末の表面の酸素量が、SiO₂換算で0.4mol%未満であると全気孔率は67%、すなわち相対密度は33%となり50%未満であるが、閉気孔の比率は48%と少なく、Si粒子の中空化が十分に行なわれていない。また、1.5mol%を超えると、閉気孔の比率が50%未満となっており、粒成長により中空化の構造が変化していることがわかる。

実験例5

15 平均粒径1μmのSi粉末と焼結助剤として平均粒径0.8μmのEr₂O₃とを準備した。Er₂O₃はSi粉末に対し0.8mol%となるように準備した。Si粉末表面の酸素量は、SiO₂換算で0.7mol%のものを使用した。これらの粉末を用いて、実験例1と同様の方法で、混合、成形を行なった。成形体を大気圧の窒素雰囲気下で、28GHzのマイクロ波加熱により、表6の条件で
20 焼結した。ここで、1150×6は1150℃で6時間保持したことを意味し、1200×3+1400×3とは、1200℃で3時間保持した後、1400℃に昇温して、その温度で3時間保持したことを意味する。他の表記も同様である。

焼結体の仕上げ加工を実験例1と同様に行なった。各焼結体の全気孔率、閉気孔比率、(r₁+r₂)/bの値および誘電損失を実験例1と同様に測定した結果を表6に示す。なお、(r₁+r₂)/bの値は、50ヵ所を測定した結果の

平均値である。

表 6

No.	焼結条件	全気孔率 (%)	閉気孔比率 (%)	$(r_1+r_2)/b$	$\tan \delta$ ($\times 10^{-6}$)
22*	1150 \times 6	78	28	0.50	120
23	1200 \times 3+ 1400 \times 3	80	92	2.43	12
24	1300 \times 3+ 1500 \times 3	80	90	2.40	7
25	1300 \times 3+ 1700 \times 3	79	88	2.01	9
26*	1300 \times 3+ 1800 \times 3	29	35	0.80	100

*印は比較例

表 6 からわかるように、焼結温度が 1200℃未満の場合、焼結時間が 6 時間程度では Si 粒子の中空化が十分に行われないう。このため、閉気孔の比率が、28%と低く、 $(r_1+r_2)/b$ の値は 0.5 すなわち空孔の直径がセラミックス部の 1/2 という組織になっており、誘電損失は 120×10^{-6} と高いことがわかる。また、焼結温度が 1800℃の場合は、粒成長と相変態とにより、中空化の構造が変化し緻密化したことがわかる。焼結温度が、1200℃～1750℃では、 $(r_1+r_2)/b$ の値が 2 以上であり、誘電損失は 12×10^{-6} 以下と優れていることがわかる。

実験例 6

実験例 5 と同様の Si 粉末と Er_2O_3 粉末とを準備した。これらの粉末を用いて、実験例 1 と同様の方法で、混合、成形を行なった。成形体を大気圧の窒素雰囲気下で、カーボンヒータ加熱により、表 7 の条件で焼結した。なお、焼結条件は実験例 5 と同じ表記である。焼結体の仕上げ加工を実験例 1 と同様に行なった。各焼結体の全気孔率、閉気孔比率、 $(r_1+r_2)/b$ の値および誘電損失を実験例 1 と同様に測定した結果を表 7 に併せて示す。なお、 $(r_1+r_2)/b$ の値は、50 ヲ所を測定した結果の平均値である。

表 7

No.	焼結条件	全気孔率 (%)	閉気孔比率 (%)	(r1+r2)/b	$\tan \delta$ ($\times 10^{-6}$)
27*	1150 \times 6	55	25	0.27	200
28	1300 \times 3+ 1500 \times 3	50	65	2.01	100
29	1200 \times 3+ 1400 \times 3	55	70	2.50	80
30*	1300 \times 3+ 1800 \times 3	20	30	0.54	160

*印は比較例

表 7 からわかるように、焼結温度が 1 2 0 0℃未満の場合、焼結時間が 6 時間程度では S i 粒子の中空化が十分行われな

5 場合、粒成長と相変態とにより、中空化の構造が変化し緻密化したことがわかる。また、表 6 と表 7 とを比較すると、マイクロ波による加熱の方が、閉気孔の比率が高くなり、誘電損失が低くなることがわかる。これは、マイクロ波の方が、効率よく加熱できるためシリコンの外殻への拡散反応がより促進されるためであると

実験例 7

平均粒径 5 μ m の A l 粉末と焼結助剤として平均粒径 0. 8 μ m の Y₂O₃ および平均粒径 0. 5 μ m の M g O とを準備した。Y₂O₃ および M g O は A l 粉末に対し表 8 の割合となるように準備した。各粉末はいずれも市販のものである。なお、A l 粉末表面の酸素量は、実験例 1 の方法で測定し、A l₂O₃ 換算で表 8 に示すとおりであった。準備した各粉末を、エチルアルコールを溶媒として、2 4 時間ボールミル混合した。混合後、自然乾燥し、乾式プレスを用いて ϕ 2 3 \times 3 mm と 4. 5 \times 7 \times 4 5 mm のサイズに成形した。この成形体を大気圧の窒素雰囲気中で周波数 2 8 G H z のマイクロ波加熱により、9 0 0℃で 3 時間保持した後に 1 2 5 0℃に昇温し、その温度で 3 時間保持した。得られた焼結体を X 線回折で測定したところ、金属 A l は残っておらずすべて A l N になっていることを確認した。焼結体の仕上げ加工を実験例 1 と同様に行なった。各焼結体の全気孔率、閉気孔比率、(r 1 + r 2) / b の値および誘電損失を実験例 1 と同様に測定した結果を表 8 に併せて示す。なお、(r 1 + r 2) / b の値は、5 0 ヲ所を測定した結果の平均値である。

表 8

No.	酸素量 (mol%)	Y ₂ O ₃ (mol%)	MgO (mol%)	全気孔率 (%)	閉気孔比率 (%)	(r1+r2)/b	tan δ (×10 ⁻⁵)
31*	0.5	0.05	0.2	70	20	0.6	110
32	0.7	0.2	0.6	60	70	2.1	40
33*	1.6	0.3	1.6	30	15	0.4	150

*印は比較例

表 8 からわかるように本発明の A l N 多孔質セラミックスである N o . 3 2 は、
全気孔率が 6 0 %、すなわち相対密度が 4 0 % となり 7 0 % 未満であり、閉気孔
5 の割合は 7 0 % となり 5 0 % 以上となっている。また、誘電損失も低い優れた多
孔質セラミックスである。

実験例 8

平均粒径 5 μ m の A l 粉末と焼結助剤として平均粒径 0 . 8 μ m の S m₂O₃ お
よび平均粒径 0 . 5 μ m の L i₂O とを準備した。S m₂O₃ および L i₂O は A l
10 粉末に対し表 9 の割合となるように準備した。各粉末はいずれも市販のものであ
る。準備した各粉末を、エチルアルコールを溶媒として、2 4 時間ボールミル混
合した。混合後、自然乾燥し、乾式プレスを用いて、φ 2 3 × 3 m m と 4 . 5 ×
7 × 4 5 m m のサイズに成形した。この成形体を大気圧の酸素雰囲気中で周波数
2 8 G H z のマイクロ波加熱により、8 0 0 ° C で 3 時間保持した後に 1 2 0 0 ° C
15 に昇温し、その温度で 3 時間保持した。得られた焼結体を X 線回折で測定したと
ころ、金属 A l は残っておらず、すべて A l₂O₃ になっていた。焼結体の仕上げ
加工を実験例 1 と同様に行なった。各焼結体の全気孔率、閉気孔比率、(r 1 +
r 2) / b の値および誘電損失を実験例 1 と同様に測定した結果を表 9 に併せて
示す。なお、(r 1 + r 2) / b の値は、5 0 ヲ所を測定した結果の平均値であ
20 る。

表 9

No.	Sm ₂ O ₃ (mol%)	Li ₂ O (mol%)	全気孔率 (%)	閉気孔比率 (%)	(r1+r2)/b	tan δ (×10 ⁻⁵)
34*	0.01	0.2	52	30	0.2	105
35	0.2	0.5	55	60	2.05	12
36*	0.09	1.6	20	12	0.4	110

*印は比較例

表 9 からわかるように、本発明の A l₂O₃ 多孔質セラミックスである N o . 3

5は、全気孔率が55%であり、閉気孔の割合は60%であり、誘電損失も低いセラミックスである。

- 5 以上説明したように本実施例の多孔質セラミックスによれば、他の材料に比べて、また従来の方法と比べて、閉気孔の割合が高くかつ閉気孔が均一に分散した多孔質セラミックスを得ることができる。本実施例の多孔質セラミックスは閉気孔の割合が高く、電氣的・機械的特性に優れているので、耐吸湿性と低誘電率、低誘電損失が要求されまた機械的強度も必要である電子回路基板などに用いれば優れた特性を発揮する。

(実施例2)

- 10 本発明は、その気孔率が30%以上、好ましくは50%以上であり、表面の面粗度(Ra)が0.5μm未満、好ましくは0.2μm未満、より好ましくは0.1μm未満である多孔質セラミックスが、各種構造材料、電子材料に適した機能を発現することができることを見出したことに基づいてなされたものである。

- 15 本発明の多孔質セラミックス基材は、公知の方法により製造することができ、アルミナ、シリカ、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、炭化ケイ素などを用いることができる。各種構造材料、電子材料への応用には、機械的強度や熱伝導性の観点から窒化ケイ素、窒化アルミニウム、炭化ケイ素などが選択され、さらにはこれらの少なくとも1つを50vol%以上含有することが望ましい。また、耐候性(耐湿性)が必要な電子部品用途では、多孔質体が閉気孔からなることが望ましく、面粗度をさらに低減することもできる。

20 生産に適した方法で、かつ反りや内部応力などが発生せずに、高い寸法精度を保ちながら、十分な表面平滑性を得るためには、以下に述べる加工方法を用いることができる。

- 25 すなわち、多孔質基材であるセラミックスと固相反応を生じる固体物質を砥粒または研磨材として選択し、加工、研磨する(機械的エネルギーを加える)ことによって多孔質表面を平滑化する。

たとえば、気孔率50%の窒化ケイ素多孔質セラミックスを加工する際には、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子と SiO_2 粒子を含む研磨砥粒を水に分散させて用いることにより、表面が平坦化した多孔質セラミックスを得ることができる。

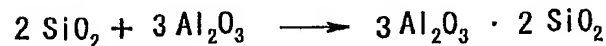
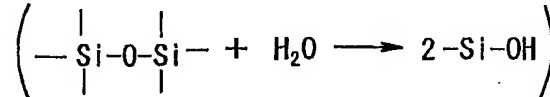
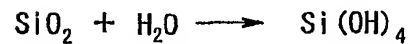
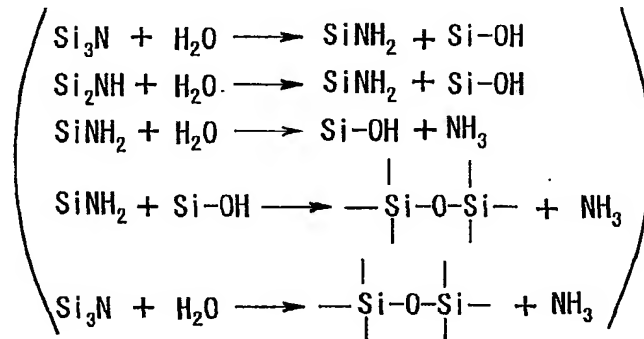
平滑な多孔質体表面を得るためには、砥粒、研磨液、研磨速度（接触圧）の諸条件を適切に選択、制御することが必要である。砥粒粒子の粒径は0.1 μm以下が望ましく、砥粒を分散した水溶液のpHを7以上に調整する。

- 5 水溶液のpHを7以上にした理由は次のとおりである。すなわち、本固相反応、または表面平滑化は、Si-OH等の水酸基の生成の寄与が大きく、加工効率（または表面平滑度）を上げることができる。pH7未満でもできないことはないが、長時間の加工が必要であったり、表面平滑性が得られにくい場合がある。

通常の場合、研磨砥粒は、多孔質セラミックスの組成物、またはその酸化物と固相反応を生じるものの群から選択される。

- 10 メカニズムの詳細は必ずしも明確ではないが、単なる機械的エネルギーのみではなく、以下に示すような過程の酸化、溶解・再析出、固相拡散により表面の平坦化が進行する。

化学式1



- 15 第5図を参照して、得られたSi₃N₄多孔質セラミックス1の表面1fの面粗度(Ra)は、研磨条件にもよるが、0.5 μm未満、好ましくは0.2 μm未満、より好ましくは0.1 μm未満である。セラミックス1の表層部は、Alが、その濃度が厚み方向に傾斜するように分散しており、Al、Si、O、Nの複合

相（固相反応によって生じたセラミックス組成と砥粒組成からなる複合相）となっているが、セラミックス1の基材内部から表面領域まで連続した構造となっている。第5図に示す実施例では、表面は閉気孔となっている。

5 表面の気孔を覆うように前述の固相拡散等を生じさせることもできるし任意の気孔を表面に残留させることもできる。表面の組成比が異なる領域は、表面から10 μm 未満、さらには5 μm 未満が好ましい。それ以上では、セラミックス多孔質体本来の特性を損なう場合がある。

10 本発明の特徴として、気孔率が30%以上、より好ましくは50%以上の多孔質セラミックスであって、表面の面粗度が0.5 μm 未満、好ましくは0.2 μm 未満、より好ましくは0.1 μm 未満である。

特には、気孔径が0.1 μm 以上、さらには1 μm 以上であっても、上記の平坦性が得られることにより、より広い範囲の用途への応用が可能になる。

15 また、多孔質セラミックス内部には含まれない元素の少なくとも1つを、表面領域（表面から10 μm 以内）に含有するか、または内部と表面領域の組成比が異なる場合がある。かかる表面平坦性多孔質セラミックスは、その表面に金属、酸化物または窒化物薄膜あるいはパターンニングされた金属導体を形成して用いることもでき、この場合の表面粗度は表面膜と多孔質セラミックスの界面粗度により示される。

以下、本実施例に関する実験例について説明する。

20 実験例 9

表10に示すとおり多孔質体を作製し、表面加工を所定の条件により実施した。

表10

サンプル番号	セラミックス	焼結助剤	気孔率	閉気孔比率	砥粒	砥粒比率	PH	面粗度
41(比較例)	窒化ケイ素	Y ₂ O ₃ (5wt%)	0	-	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	8:2	8	0.07
42(比較例)	窒化ケイ素	Y ₂ O ₃ (5wt%)	15	20	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	8:2	8	0.08
43(本発明例)	窒化ケイ素	Y ₂ O ₃ (5wt%)	30	2	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	8:2	8	0.1
44(本発明例)	窒化ケイ素	Y ₂ O ₃ (5wt%)	50	<1	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	8:2	8	0.15
45(本発明例)	窒化ケイ素	Y ₂ O ₃ (5wt%)	70	<1	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	8:2	8	0.3
46(本発明例)	窒化ケイ素	Y ₂ O ₃ (5wt%)	50	<1	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	8:2	4	1
47(本発明例)	窒化ケイ素	Y ₂ O ₃ (5wt%)	50	<1	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	8:2	6	0.48
48(本発明例)	窒化ケイ素	Y ₂ O ₃ (5wt%)	50	<1	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	8:2	7	0.4
50(比較例)	窒化ケイ素	Y ₂ O ₃ (5wt%)	0	-	ダイヤモンド	-	8	0.03
51(比較例)	窒化ケイ素	Y ₂ O ₃ (5wt%)	15	20	ダイヤモンド	-	8	0.5
52(比較例)	窒化ケイ素	Y ₂ O ₃ (5wt%)	30	2	ダイヤモンド	-	8	1.5
53(比較例)	窒化ケイ素	Y ₂ O ₃ (5wt%)	50	<1	ダイヤモンド	-	8	3.2
54(比較例)	窒化ケイ素	Er ₂ O ₃ (10wt%)	0	-	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	8:2	8	0.03
55(比較例)	窒化ケイ素	Er ₂ O ₃ (10wt%)	18	40	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	8:2	8	0.03
56(本発明例)	窒化ケイ素	Er ₂ O ₃ (10wt%)	31	70	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	8:2	8	0.04
57(本発明例)	窒化ケイ素	Er ₂ O ₃ (10wt%)	75	88	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	8:2	8	0.04

表10中、サンプル番号41～48および50～53のものは、開気孔のサンプルであり、サンプル番号54～57は閉気孔のサンプルである。

5 サンプル番号41～48および50～53の各多孔質セラミックスの混合、造粒、成形、焼結は公知の方法で行なった。各サンプルの気孔率は表10に併せて示した。気孔径のサイズは0.5～5 μm である。記載している砥粒を水に5 vol %の割合で分散させ、pHを表10記載の値に調整して、表面加工を実施した。サンプル番号43～45、56および57の表面領域には表面から3 μm の範囲に、AlがSiに対して2:3～8:2 (Si:Al) の範囲の比率で存在しており、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (ムライト) の生成も確認された。

10 比較例であるサンプル番号50～53では組成の変動はほとんど確認されなかった。ダイヤモンド砥粒を用いた場合は基材と固相反応が生じない（または無視できるレベル）ので、従来の機械的作用のみによる研磨の場合と同様で、多孔質基材では表面の凹凸が残り、平滑が得られないのである。

15 セラミックスとしては、他に、アルミナ、シリカ、窒化アルミニウム、炭化ケイ素を用いることもできる。その場合、使用する砥粒として、表11に示すように、アルミナでは、 $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2$ を用い、シリカでは、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2$ を用い、窒化アルミニウムの場合は $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ を用い、炭化ケイ素の場合は $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2$ の組合せを用いるのが好ましい。

表 11

サンプル番号	セラミックス	焼結助剤	気孔率	閉気孔比率	砥粒	砥粒比率	PH	面粗度
58 (本発明例)	アルミナ	-	50	-	Si_3N_4 , SiO_2	8:2	8	0.08
59 (本発明例)	シリカ	-	50	-	Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiO_2	5:3:2	8	0.12
60 (本発明例)	窒化アルミニウム	Y_2O_3	50	-	Si_3N_4 , Al_2O_3 , SiO_2	5:3:2	8	0.2
61 (本発明例)	炭化ケイ素	-	50	-	Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiO_2	5:3:2	8	0.4

このような組合せにすれば、表 11 に示すように表面面粗度 (R_a) を $0.5 \mu m$ 未満とすることができる。サンプル番号 58 と 60 では、表面から $5 \mu m$ の範囲に Si が、サンプル番号 59 と 61 では表面から $5 \mu m$ の範囲に Al が存在する領域が確認された。

- 5 実験例 9 のサンプル番号 54 ~ 57、および後述する実験例 10 の多孔質セラミックスの製造方法は次の通りである。

すなわち、平均粒径 $1 \mu m$ の Si 粉末と焼結助剤として平均粒径 $0.8 \mu m$ の表 10 記載の Er_2O_3 とを準備した。 Er_2O_3 は Si 粉末に対し $10 wt\%$ となるように準備した。各粉末はいずれも市販のものである。尚、Si 粉末表面の酸素量は、不活性ガス融解、赤外線検出法で測定し、 SiO_2 換算で $0.7 mol\%$ であることを予め確認したものを用意した。準備した各粉末をエチルアルコールを溶媒として、24 時間ボールミル混合した。混合後、自然乾燥し、乾式プレスを用いて、 $\phi 23 \times 3 mm$ のサイズに成形した。この成形体を大気圧の窒素雰囲気中で周波数 $2.8 GHz$ のマイクロ波加熱により、 $1300^\circ C$ で 3 時間保持した後、 $1600^\circ C$ に昇温し、その温度で 3 時間保持した。これにより、気孔率 75% のものが得られた。

また、 $1300^\circ C$ 30 時間 + $1900^\circ C$ 3 時間 (気孔率 0%)
 $1300^\circ C$ 3 時間 + $1800^\circ C$ 30 時間 (気孔率 18%)
 $1300^\circ C$ 3 時間 + $1650^\circ C$ 3 時間 (気孔率 31%)
 20 と熱処理条件を変更し、気孔率を調整した。

全気孔率は、焼結体の寸法と重量から見掛けの密度を算出し、また理論密度を焼結助剤の添加量から混合則により計算して求め、次の式から求めた。

$$(1 - \text{見掛け密度} / \text{理論密度}) \times 100\%$$

閉気孔比率は、水銀ポロシメーターにより、閉気孔容積を測定し、次の式により算出した。 (全気孔容積 - 閉気孔容積) / 全気孔容積 $\times 100 (\%)$
 25

実験例 10

表面平滑性多孔性セラミックスの特徴の例として、表面伝送路上の信号の伝送損失を測定した。

表 10 中の 54 ~ 57 の閉気孔のサンプルを $5 mm \times 2 mm \times 0.25 mm$

- となるように仕上げ加工した後、基板表面にマスク蒸着でAuをメタライズすることにより、マイクロストリップラインを形成した。マイクロストリップラインの線幅は0.9 mmとした。また、5 mm×2 mm×0.1 mm^tのコパール板を切出し、その表面にAuメッキを2 μmの厚みで施したものをベース層として
- 5 用い、基板の裏面にロウ付けして、マイクロストリップ基板を生成した。その結果を、表12に示す。

表 1 2

サンプル番号	セラミックス	焼結助剤	気孔率	閉気孔比率	砥粒	砥粒比率	PH	面粗度	伝送損失
62(比較例)	窒化ケイ素	Er_2O_3 (10wt%)	75	88	ダイヤモンド	-	-	3.6	12
63(比較例)	窒化ケイ素	Er_2O_3 (10wt%)	75	88	ダイヤモンド	-	-	1.6	6
64(比較例)	窒化ケイ素	Er_2O_3 (10wt%)	75	88	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	8:2	4	0.6	3
65(比較例)	窒化ケイ素	Er_2O_3 (10wt%)	0	-	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	8:2	8	0.03	1.2
66(比較例)	窒化ケイ素	Er_2O_3 (10wt%)	18	40	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	8:2	8	0.03	2.1
67(本発明例)	窒化ケイ素	Er_2O_3 (10wt%)	31	70	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	8:2	8	0.04	0.5
68(本発明例)	窒化ケイ素	Er_2O_3 (10wt%)	75	88	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	8:2	8	0.04	0.3

以上説明したように本実施例の多孔質セラミックスによれば、平滑な表面を有する多孔質セラミックスが得られるという効果が得られる。

(実施例 3)

第 6 図～第 8 図を参照して、マイクロストリップ基板は、基板 1 と、マイクロ
5 ストリップライン 3 と、ベース層 5 とを有している。基板 1 の表面には、直線状にマイクロストリップライン 3 が形成されている。また基板 1 の裏面全面には、ベース層 5 が形成されている。

基板 1 は、セラミックス多孔体よりなっており、たとえば酸化アルミニウム、窒化ケイ素および窒化アルミニウムを単独または任意の組合せで含むセラミック
10 スからなっている。またマイクロストリップライン 3 は、たとえば金 (Au) をメタライズすることにより形成されており、ベース層 5 はたとえばコパール板よりなっている。

基板 1 の長手方向の寸法はたとえば 5 mm であり、短手方向の寸法はたとえば 2 mm であり、厚みはたとえば 0. 25 mm である。またマイクロストリップ
15 ライン 3 の線幅はたとえば 1 mm であり、ベース層 5 の厚みはたとえば 0. 1 mm である。

基板 1 の多孔質セラミックスは、第 1 図に模式的に示すように閉気孔をなす中空部 1 a を有する構造となっているため、緻密質部分 (骨格部) 1 がネットワーク状に連続した構造となる。基板 1 は、気孔率が 30 % 以上の多孔質であり、全
20 気孔中の閉気孔の割合が 50 % 以上である。また基板 1 は、気孔率が 50 % 以上で、全気孔中の閉気孔の割合が 80 % 以上であることが好ましく、さらに全気孔中の閉気孔の割合が 90 % 以上であることが好ましい。また第 1 図に示すセラミックス多孔体の任意の断面において、互いに隣り合う 2 つの空孔 1 a のそれぞれの半径 r_1 、 r_2 とセラミックス部分の (緻密質部分) の幅 b とが、 $(r_1 + r_2) / b > 1$ の関係を満たすことが好ましい。
25

なお、従来の基板 1 に用いられる多孔質セラミックスの構造は、第 2 図に示すように複数の粒子 101 a が結合され、それらの粒子 101 a 間が気孔となった開気孔の構造を有しており、本実施の形態の閉気孔の構造とは異なる。

次に、本実施の形態のマイクロストリップ基板の製造方法について詳述する。

まず本実施の形態のマイクロストリップ基板に用いられる基板1の多孔質セラミックスは以下のように形成される。

- 5 基板1の多孔質セラミックスは、金属粉末と焼結助剤粉末とを準備する工程と、これらの粉末を混合し混合粉末とする工程と、その混合粉末を成形して成形体とする工程と、その成形体を窒素または酸素の存在する雰囲気下で焼結し、金属窒化物または金属酸化物の焼結体とする工程とを含む方法によって得られる。

- 10 閉気孔は、セラミックスの前駆体である金属粉末を中空化することによって得られる。相対密度と全気孔中の閉気孔との割合は、出発原料である金属粉末の粒度によって制御することができる。金属粉末としては、市販の高純度金属粉末を用いることができる。しかし、金属粉末の表面には、自然酸化膜やその後の熱処理により熱酸化膜が形成される。酸化物セラミックス以外の場合は、これらの酸化膜の量によって中空化の度合いが著しく変化するので、金属粉末中の酸素量の制御が重要である。酸素量は、金属酸化物に換算して、0.4mol%以上1.5mol%以下の範囲のものを選択することが望ましい。

- 15 金属粉末の平均粒径は、0.1 μ m以上15 μ m以下が好ましい。0.1 μ m未満になると比表面積が大きいため、前記酸素量の制御が困難となり、また15 μ mを超えると、完全に中空化するための反応時間が長くなるので経済的ではない。

- 20 前記金属粉末に焼結助剤として希土類酸化物が添加される。希土類酸化物は、 Yb_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 から選ばれる少なくとも1種類を金属粉末に対して0.2mol%以上2.5mol%以下添加することが好ましい。0.2mol%未満では、金属の拡散が促進されず中空化が十分に行なわれない。また、2.5mol%を超えると、全気孔率が低下しやすくなる。従来、セラミックスの焼結助剤として知られている Fe_2O_3 や Al_2O_3 などは、本実施
25 の形態の場合、中空化が十分行なわれないので好ましくない。

また、添加する焼結助剤の平均粒径は、0.1 μ m以上1 μ m以下であることが好ましい。0.1 μ m未満では、凝集などが生じやすくなるので取扱が困難となり、また1 μ mを超えると、金属粉末の窒化または酸化反応が進行しにくくなる。また、金属粉末の表面の酸化膜が反応を妨げる場合は、上記焼結助剤に加え

て、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属あるいはそれら金属の酸化物を第2の焼結助剤として添加することが好ましい。第2の焼結助剤の添加量は0.1m o 1%以上1.5m o 1%以下が好ましく、その平均粒径は0.1μm以上2μm以下が好ましい。

- 5 金属粉末、焼結助剤および必要に応じて添加される有機バインダが、既存のボールミルや超音波混合などの方法により混合され、その後乾燥される。その後、混合物は所定の形状に成形され、成形体を得られる。この成形は、通常の乾式プレス成形法、押出し成形法、ドクタープレート成形法および射出成形法のような公知の成形法を用いることができ、所望する形状に合わせて品質上・生産上最も望ましい成形方法を選択することができる。なお成形に先立ち混合後の混合粉末を顆粒状に造粒し、予めその嵩密度を高め、成形性を高めることもできる。前記有機バインダは、成形性をさらに向上させる場合に添加するものである。
- 10

- 前記成形体を窒素または酸素を含有する雰囲気ガス中で熱処理することにより、金属の窒化または酸化反応を進行させることで、個々の金属粉末が中空化するとともに、反応した互いに隣り合う金属粉末の窒化物または酸化物同士が一体化し、微細な閉気孔を有する多孔質セラミックスを得ることができる。
- 15

- 第3A図～第3C図および第4A図～第4D図を参照して、まず金属粉末1bの表面が窒化または酸化され、金属粉末1bの外周に窒化膜もしくは酸化膜1が形成される。熱処理を進めると、窒化あるいは酸化反応の際に、金属が外周の窒化物あるいは酸化物1側へ拡散して、窒化または酸化反応が進行していく。このように金属が外周側へ拡散することにより金属粉末1b中に空孔1aが形成され、金属粉末1bは中空化する。最終的には、金属粉末1bであった部分の大半が空孔1aとなり、空孔1aが閉気孔として形成される。このように複数の空孔1aが閉気孔として形成されることにより、窒化物または酸化物からなるセラミックスの緻密質部分1がネットワーク状に連続した構造を形成する。
- 20
- 25

中空化の度合いは、出発原料である金属粉末中に含まれる酸素量や、焼結助剤の種類あるいは熱処理方法によって異なる。個々の閉気孔の大きさは、基本的には、出発原料である金属粉末の粒度に依存する大きさとなるので、金属粉末の粒径が均一であれば、閉気孔の大きさは均一であり、粗大な閉気孔が含まれること

はない。

熱処理は、カーボンヒータ炉などで行なうことができる。金属粉末の拡散を促進し、粒成長による中空構造の消失を抑制するために、マイクロ波を用いた熱処理を行なうことが好ましい。特に20GHz以上の周波数のマイクロ波を照射して加熱すると、金属粉末の外殻に形成される金属窒化物あるいは金属酸化物への金属の拡散をより促進することができるので、金属粉末の中空化が容易になるため好ましい。

熱処理温度は、出発原料の金属粉末によって好ましい温度範囲が異なるため、以下に、Siを窒化して Si_3N_4 の多孔質セラミックスを得る場合を例に挙げて詳述する。

Siを窒化する熱処理温度は、1200℃以上が好ましい。1200℃未満では金属粉末の窒化反応の進行が遅くなり、経済的ではない。また、カーボンヒータ加熱では1500℃以下、マイクロ波加熱では1750℃以下の温度が好ましい。これより高い温度では金属窒化物の相変態や粒成長が生じるため、中空化構造が変化して本実施の形態の多孔質セラミックスを得ることが困難となる。

また、最高温度までの昇温は、2段階以上に分けて階段状に昇温するのが好ましい。これは、金属の窒化反応は発熱反応であるので、1度に最終焼結温度まで昇温すると、自らの発熱によって温度が金属の融点を超え、金属の溶融が発生するためである。金属の溶融が発生すると、未反応の溶融塊となり粗大な空孔が発生したり、成形体から溶出したりするので多孔質セラミックスの機械的、電気的特性の劣化を引起す。他の金属粉末を出発原料とする場合や酸化反応させる場合でも、温度条件は変わるが、2段階以上に分けて階段状に昇温することが好ましいことに変わりはない。

熱処理時の雰囲気は、窒化物を得ようとする場合は、 N_2 あるいは NH_3 を含む非酸化性雰囲気とする。酸化物を得ようとする場合は、 O_2 を含む酸化性雰囲気とする。いずれの場合も圧力に限定はないが、1気圧(101kPa)以上5気圧(507kPa)以下が好ましい。

以上のようにして得られる本実施の形態の基板1をなす多孔質セラミックスは、金属粉末の個々の粒子が中空化することにより、均一な径の空孔が分散した組織

となり、実質的に無機セラミックス単一層の多孔質セラミックスである。このため、基板 1 を、耐吸湿性に優れ、低誘電率、低誘電損失である多孔質セラミックスから形成することができる。

- 5 この多孔質セラミックスでは、気孔率を 30% 以上にし、かつ全気孔中の閉気孔の割合を 50% 以上にすることができる。さらに、原料金属粉末の平均粒径、表面の酸素量、焼結助剤の種類、焼結条件などを選べば、気孔率を 50% 以上に、全気孔中の閉気孔の割合を 80% 以上もしくは 90% 以上にすることもできる。

- 10 本実施の形態における基板 1 をなす多孔質セラミックスの任意の断面において、第 1 図に示すように互いに隣り合う 2 つの空孔 1 a の半径をそれぞれ r_1 、 r_2 とし、セラミックス部 1 の厚みを b とすると、 $(r_1 + r_2) / b > 1$ となるものを得ることができる。つまり、原料金属粉末の平均粒径、表面の酸素量、焼結助剤の種類、焼結条件を選べば、空孔 1 a の直径がセラミックス部 1 の厚みの 2 倍以上とすることができる。より好ましくは、 $(r_1 + r_2) / b > 2$ である。このような組織にすることによって誘電損失をより低減することができる。

- 15 また、本実施の形態の基板 1 をなす多孔質セラミックスの誘電損失は、 10^{-4} 程度以下となる。機械的特性として、3 点曲げによる抗折強度は、150 MPa 以上であり、優れた電氣的、機械的特性を有する多孔質セラミックスが得られる。

- 20 このような多孔質のセラミックスよりなる基板 1 の表面にマイクロストリップライン 3 が形成され、かつ基板 1 の裏面にベース層 5 が形成されて、本実施の形態のマイクロストリップ基板が形成される。

- 25 なお、本実施の形態の多孔質セラミックスの材料系や製造方法は、限定されるものではないが、特に、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 AlN 、 Al_2O_3 などの材料において構造材料や電子材料として有用である。セラミックスの出発原料として、 Si あるいは Al の金属粉末を用い、この金属粉末を窒化あるいは酸化させる反応過程で、金属元素の外殻への拡散を促進することによって、均一な空孔が微細に分散した多孔質セラミックスを容易に得ることができる。

次に、本発明の他の実施の形態におけるマイクロストリップ基板の構成について説明する。

第 9 図～第 11 図を参照して、本実施の形態のマイクロストリップ基板の構成

は、上述した一実施の形態のマイクロストリップ基板の構成と比較して、ベース層の構成が異なる。すなわち、ベース層は、ガラス基板 17 と、そのガラス基板 17 の表面および裏面に形成された GND メタライズ層 15、19 とを有している。ガラス基板 17 は、たとえば SiO_2 よりなっている。また GND メタライズ層 15、19 は、たとえば Au をメタライズすることにより形成されている。

5 また、ベース層 15、17、19 の厚みの和はたとえば 0.2 mm である。

なお、これ以外の構成については、上述した一実施の形態の構成とほぼ同様であるため、同一の部材については同一の符号を付し、その説明を省略する。

以下、本実施例に関する実験例について説明する。

10 実験例 11

まず、以下に示す 5 つのサンプルを作製した。

サンプル 71：気孔率 78%、閉気孔比率 99% の多孔質 Si_3N_4 の基板とベース層とからなるマイクロストリップ基板。

15 サンプル 72：気孔率 60%、閉気孔比率 80% の多孔質 AlN の基板とベース層とからなるマイクロストリップ基板。

サンプル 73：特開平 8-228105 号公報の実施例 1 に示された開気孔の多孔質 SiO_2 の基板とベース層とからなるマイクロストリップ基板。

サンプル 74：特開平 8-228105 号公報の比較例 1 に示された SiO_2 基板からなるマイクロストリップ基板。

20 サンプル 75：サンプル 71 と同じ多孔質 Si_3N_4 基板単体からなり、ベース層を有しないマイクロストリップ基板。

以下、各サンプルの作製方法について説明する。

(A) サンプル 71 の作製方法

平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ の Si 粉末と焼結助剤として平均粒径 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ の Yb_2O_3 粉末とを準備した。このとき、 Yb_2O_3 粉末が Si 粉末に対して 0.8 mol% となるように準備した。各粉末はいずれも市販のものである。なお、Si 粉末表面の酸素量は、不活性ガス融解、赤外線検出法で測定し、 SiO_2 換算で 0.7 mol% であることを予め確認したものを用意した。

25

準備した各粉末を、メチルアルコールを溶媒として、24 時間ボールミル混合

した。混合後、自然乾燥し、乾式プレスを用いて所定のサイズに成形した。この成形体を大気圧の窒素雰囲気中で周波数28GHzのマイクロ波加熱により、1200℃で3時間保持した後1400℃に昇温し、その温度で3時間保持して焼結体を得た。得られた焼結体をX線回折したところ、金属Siは残存しておらず
5 すべてSi₃N₄になっていることを確認した。

2段階で昇温した理由は、シリコンの窒化反応が、1400℃において発熱反応($\text{Si} + 2/3\text{N}_2 = 1/3\text{Si}_3\text{N}_4 + 64\text{kJ}$)であるので、1度に1400℃まで昇温すると自らの発熱によって、温度が1400℃以上になりSiの溶融などが発生したためである。

10 自然冷却後、長手方向の寸法が5mm、短手方向の寸法が2mm、厚みが0.25mmとなるように仕上げ加工を施した。

このようにして得られたセラミックス多孔体よりなる基板表面に、マスク蒸着法でAuをメタライズすることによりマイクロストリップラインを形成した。マイクロストリップラインの線幅は0.9mmとした。また、5mm×2mm×0.1mm¹のコパール板を切り出し、その表面にAuめっきを2μmの厚みで施したものをベース層として用い、基板の裏面にロウ付けして、マイクロストリップ
15 基板を形成した。

上記において基板となる焼結体に仕上げ加工を施した時点で、焼結体の気孔率と全気孔中の閉気孔の割合とを測定した。その測定は、以下に行なった。

20 気孔率は、焼結体の寸法と重量から見かけの密度を算出し、また理論密度を焼結助剤の添加量から混合則により計算して求め、 $(1 - \text{見かけ密度} / \text{理論密度}) \times 100$ (%) の式から求めた。

全気孔中の閉気孔の割合(閉気孔比率)は、水銀ポロシメータにより、まず開気孔容積を測定し、 $(\text{全気孔容積} - \text{開気孔容積}) / \text{全気孔容積} \times 100$ (%) の
25 式により算出した。

その結果、多孔質Si₃N₄基板の気孔率は78%で、閉気孔比率は99%であった。

(B) サンプル72の作製方法

平均粒径5μmのAl粉末と焼結助剤として平均粒径0.8μmのY₂O₃粉末

および平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の MgO とを準備した。このとき、 Y_2O_3 粉末が Si 粉末に対して $0.2 \text{mol}\%$ となるように、かつ MgO 粉末が Si 粉末に対して $0.6 \text{mol}\%$ となるように準備した。各粉末はいずれも市販のものである。なお、 Al 粉末表面の酸素量は、サンプル 72 と同様の方法で測定し、 Al_2O_3 換算で $0.7 \text{mol}\%$ であることを予め確認したものを用意した。

準備した各粉末を、メチルアルコールを溶媒として、24 時間ボールミル混合した。混合後、自然乾燥し、乾式プレスを用いて所定のサイズに成形した。この成形体を大気圧の窒素雰囲気中で周波数 28GHz のマイクロ波加熱により、 900°C で 3 時間保持した後 1250°C に昇温し 3 時間保持して焼結体を得た。得られた焼結体を X 線回折したところ、金属 Al は残存しておらずすべて AlN になっていることを確認した。自然冷却後、長手方向の寸法が 5mm 、短手方向の寸法が 2mm 、厚みが 0.25mm となるように仕上げ加工を施した。

このようにして得られたセラミックス多孔体よりなる基板表面に、マスク蒸着法で Au をメタライズすることによりマイクロストリップラインを形成した。マイクロストリップラインの線幅は 0.5mm とした。また、 $5 \text{mm} \times 2 \text{mm} \times 0.1 \text{mm}^t$ のコバール板を切り出し、その表面に Au めっきを $2 \mu\text{m}$ の厚みで施したものをベース層として用い、基板の裏面にロウ付けして、マイクロストリップ基板を形成した。

上記において基板となる焼結体に仕上げ加工を施した時点で、サンプル 71 と同様にして焼結体の気孔率と全気孔中の閉気孔の割合とを測定した。その結果、多孔質 AlN 基板の気孔率は 60% で、閉気孔比率は 80% であった。

(C) サンプル 73 の作製方法

まず $5 \text{mm} \times 2 \text{mm} \times 0.1 \text{mm}^t$ のコバール板を切り出し、表面に Au めっきを $2 \mu\text{m}$ の厚みで施した。珪酸エチル $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ をエタノールで 10 倍に希釈し、これに水と触媒であるアンモニアを加えることによって、加水分解とゲル化を生じさせた。これにより、液相部分がアルコールよりなるシリカ湿潤ゲルを生成した。この得られたシリカ湿潤ゲルを、ガラスで作製した内のり $5.1 \text{mm} \times 2.1 \text{mm} \times 0.35 \text{mm}^t$ の升の中にコバール板を入れた上に入れた。その升をオートクレーブ中で 243°C 、 6.38MPa の条件下で超臨界乾燥を

施した。

このようにして得られた金属ベース付基板の表面にマスク蒸着法で、Auをメタライズすることにより、線幅1mmのマイクロストリップラインを形成して、マイクロストリップ基板を形成した。

5 (D) サンプル74の作製方法

5mm×2mm×0.25mm^tのSiO₂基板の裏面に全面メタライズを施し、表面に線幅0.5mmのマイクロストリップラインをAuメタライズで形成して、マイクロストリップ基板を形成した。

(E) サンプル75の作成方法

10 サンプル71と同じ方法で多孔質Si₃N₄基板を形成し、その基板表面に線幅0.9mmのマイクロストリップラインをAuメタライズで形成した。

このようにして得られた5つのサンプルについて、伝送損失をネットワークアナライザで測定し、He（ヘリウム）リークディテクタにより気密性を評価した。その結果を表13および表14に示す。

15 表13

	損失(dB)		
	30GHz	70GHz	110GHz
サンプル71	0.3	0.4	0.5
サンプル72	0.4	0.7	0.9
サンプル73	0.6	2.1	4.2
サンプル74	0.7	2.5	3.8

表14

	気密性評価結果 atm・cc/sec	
サンプル71	5×10 ⁻⁹	○
サンプル72	1×10 ⁻⁸	○
サンプル73	>1×10 ⁻⁶	×
サンプル74	4×10 ⁻⁹	○

表13および表14の結果より、サンプル71および72は、高周波帯域においても伝送損失が小さく、かつ気密性も良好であることが判明した。

実験例12

20 実験例11で作製したサンプル71～75について引張強度試験器を用いて引張強度を測定した。その結果を表15に示す。

表 1 5

	引張強度 (kg)
サンプル 71	20
サンプル 72	23
サンプル 73	11
サンプル 74	5
サンプル 75	7

表 1 5 の結果より、サンプル 7 1 および 7 2 は、サンプル 7 3 ~ 7 5 と比較して引張強度が高くなることが判明した。

実験例 1 3

- 5 大気または加湿雰囲気中における信頼性評価を目的として、湿度 8 0 % の雰囲気中で 3 0 G H z における伝送特性の経時変化を測定した。その結果を表 1 6 に示す。

表 1 6

時間 (s)	0	200	400	600	800	1200
サンプル 71	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
サンプル 73	0.6	1.2	1.6	1.8	2	2.2

- 10 表 1 6 の結果より、サンプル 7 1 では、サンプル 7 3 に比較して 3 0 G H z における伝送特性が経時的に変化しないことがわかった。

以上の結果から、本発明のマイクロストリップ基板は、特に高周波帯域において低損失でかつ気密性が必要な用途にも適用可能であり、かつベース層を設けたことによりさらに高強度が得られていることがわかる。

- 15 以上説明したように本実施例のマイクロストリップ基板によれば、基板に気孔率が 3 0 % 以上で、全気孔中の閉気孔の割合が 5 0 % 以上のセラミックス多孔体を含ませることにより、樹脂、有機物など損失や気密性阻害の要因となる成分を含有させることなく、高周波の伝送損失を低減し、かつ気密性および耐熱性に優れたマイクロストリップ基板を形成することができる。

- 20 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

本発明に係る多孔質セラミックスおよびその製造方法は、各種配線回路基板に用いられる電気絶縁材料や軽量で耐吸湿性の構造材料に適している。

- また本発明に係るマイクロストリップ基板は、1 GHz 以上、特に 30 GHz 以上の高い周波数の導波路を形成するために用いられるマイクロストリップ基板
- 5 であって、基板の表面に導体よりなるマイクロストリップラインが形成されたマイクロストリップ基板に適している。

請求の範囲

1. 相対密度が70%未満であり、全気孔(1a)中の閉気孔の割合が50%以上であることを特徴とする、多孔質セラミックス。
- 5 2. 相対密度が50%未満であり、全気孔(1a)中の閉気孔の割合が90%以上であることを特徴とする、請求の範囲第1項記載の多孔質セラミックス。
3. 任意の断面において、隣接する2つの空孔(1a)の半径 r_1 、 r_2 とセラミックス部(1)の幅 b とが、 $(r_1 + r_2) / b > 1$ であることを特徴とする、請求の範囲第1項記載の多孔質セラミックス。
- 10 4. 構成相がセラミックスと酸窒化物相とからなることを特徴とする、請求の範囲第1項記載の多孔質セラミックス。
5. 前記セラミックスが窒化ケイ素、酸化ケイ素、窒化アルミニウムおよび酸化アルミニウムよりなる群から選ばれる少なくともいずれかを含有することを特徴とする、請求の範囲第1項記載の多孔質セラミックス。
- 15 6. 少なくとも一部の絶縁層が請求の範囲第1項記載のセラミックス材料からなることを特徴とする、セラミックス回路基板。
7. 多孔質セラミックス(1)の前駆体である金属粉末からなる成形体を作製し、反応ガス中で熱処理することにより多孔質セラミックス(1)を得ることを特徴とする、多孔質セラミックスの製造方法。
- 20 8. 前記成形体はマイクロ波照射下で熱処理することにより、中空化したセラミックス粒子からなる多孔質セラミックス(1)を得ることを特徴とする、請求の範囲第7項記載の多孔質セラミックスの製造方法。
9. 金属粉末がシリコンであり、多孔質セラミックス(1)が窒化ケイ素または酸化ケイ素であることを特徴とする、請求の範囲第7項記載の多孔質セラミックスの製造方法。
- 25 10. 金属粉末がアルミニウムであり、多孔質セラミックス(1)が窒化アルミニウムまたは酸化アルミニウムであることを特徴とする、請求の範囲第7項記載の多孔質セラミックスの製造方法。
11. 表面面粗度(R_a)が $0.5\mu m$ 未満で、気孔率が30%以上のセラミッ

クス（１）からなることを特徴とする、多孔質セラミックス。

１２．前記セラミックス（１）の表面領域の構成元素は、セラミックスの構成元素を含み、かつセラミックスの内部の組成比とは異なることを特徴とする、請求の範囲第１１項記載の多孔質セラミックス。

５ １３．前記セラミックス（１）がアルミナ、シリカ、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、炭化ケイ素よりなる群から選ばれる少なくともいずれかを含有することを特徴とする、請求の範囲第１１項記載の多孔質セラミックス。

１４．前記セラミックス（１）の主相が窒化ケイ素であり、該セラミックスの表面領域にアルミニウムを含有することを特徴とする、請求の範囲第１１項記載の
10 多孔質セラミックス。

１５．金属、酸化物または窒化物の薄膜が表面上に形成された、請求の範囲第１１項記載の多孔質セラミックス。

１６．パターニングされた金属導体が表面上に形成されていることを特徴とする、請求の範囲第１１項記載の多孔質セラミックス。

15 １７．気孔率が３０％以上の多孔質セラミックス（１）表面を、砥粒とセラミックス（１）の固相反応を利用して加工することにより、多孔質セラミックス（１）の表面を平坦化することを特徴とする、多孔質セラミックスの製造方法。

１８．基板（１）と、

前記基板（１）の表面に形成された導体よりなるマイクロストリップライン
20 （３）と、

前記基板（１）の裏面に形成された金属板およびメタライズ層の少なくともいずれかを含むベース層（５）とを備え、

前記基板（１）は、気孔率が３０％以上で、全気孔（１ａ）中の閉気孔の割合が５０％以上のセラミックス多孔体を含んでいる、マイクロストリップ基板。

25 １９．前記ベース層は、ガラス基板（１７）と、前記ガラス基板（１７）の表面に形成された前記メタライズ層（１５）と、前記ガラス基板の裏面に形成された第２のメタライズ層（１９）とを有し、

前記メタライズ層（１５）が前記基板（１）の裏面に接するように配置されている、請求の範囲第１８項記載のマイクロストリップ基板。

20. 前記セラミックス多孔体(1)は、気孔率が50%以上で、全気孔(1a)中の閉気孔の割合が80%以上である、請求の範囲第18項記載のマイクロストリップ基板。

5 21. 前記セラミックス多孔体(1)が、酸化アルミニウム、窒化ケイ素および窒化アルミニウムよりなる群から選ばれる少なくともいずれかを含むセラミックスから形成される、請求の範囲第18項記載のマイクロストリップ基板。

22. 前記セラミックス多孔体(1)の任意の断面において、互いに隣り合う2つの空孔のそれぞれの半径 r_1 、 r_2 とセラミックス部分(1)の幅 b とが、
10 $(r_1 + r_2) / b > 1$ の関係を満たす、請求の範囲第18項記載のマイクロストリップ基板。

FIG. 1

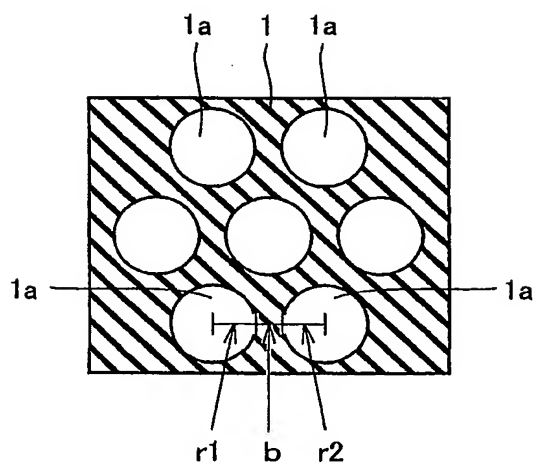


FIG. 2

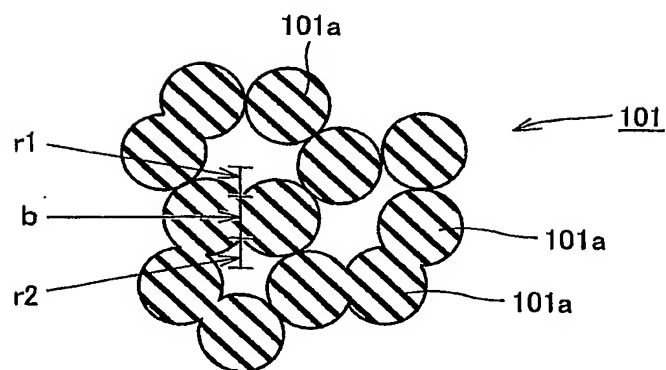


FIG. 3A

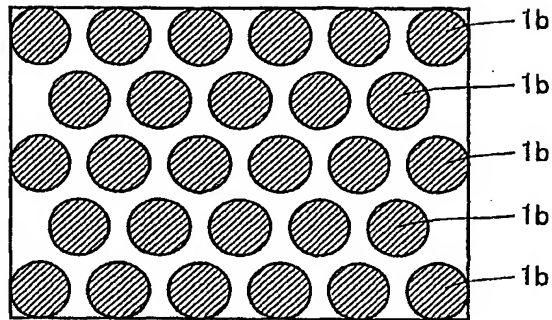


FIG. 3B

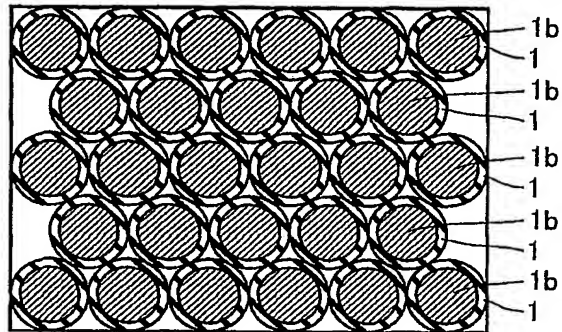


FIG. 3C

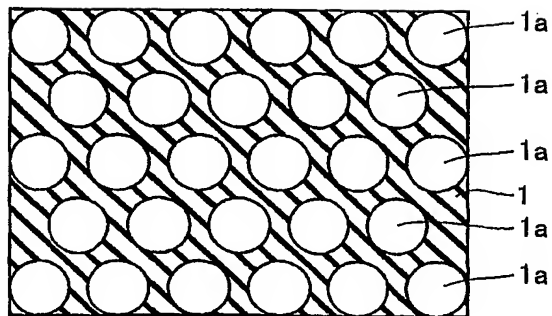


FIG. 4A

FIG. 4B

FIG. 4C

FIG. 4D

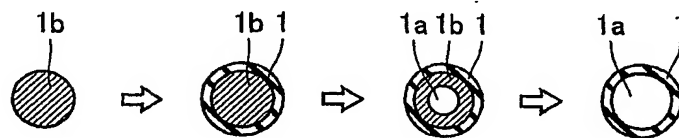


FIG. 5



FIG. 6

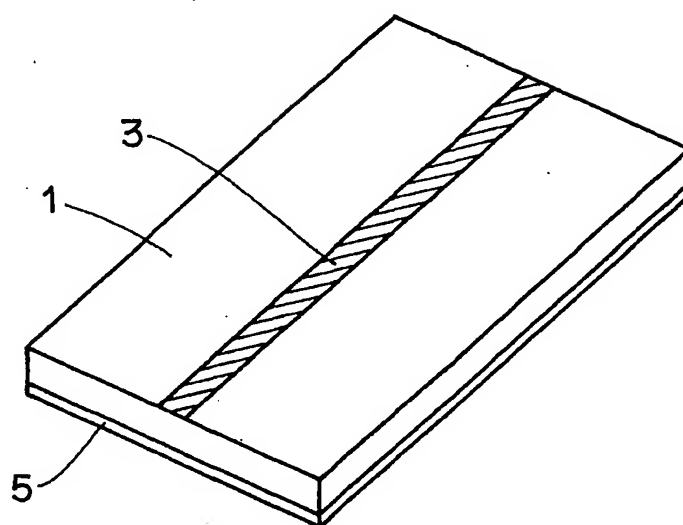


FIG. 7

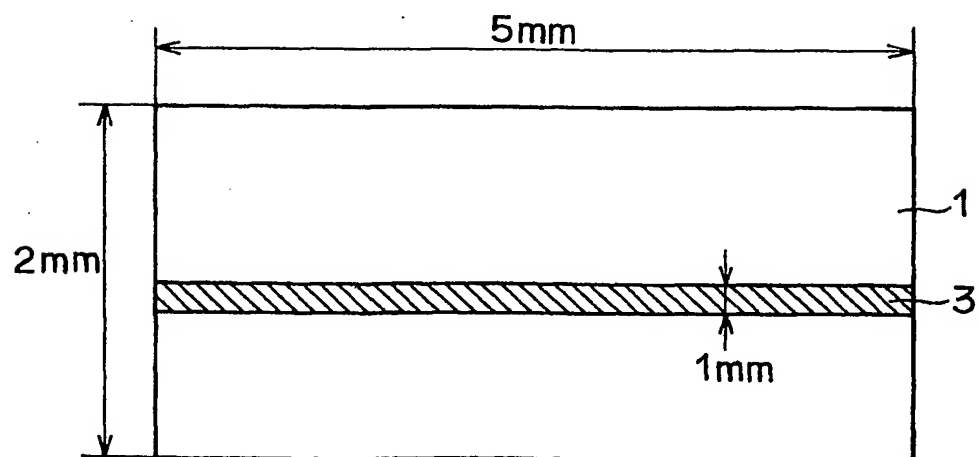


FIG. 8

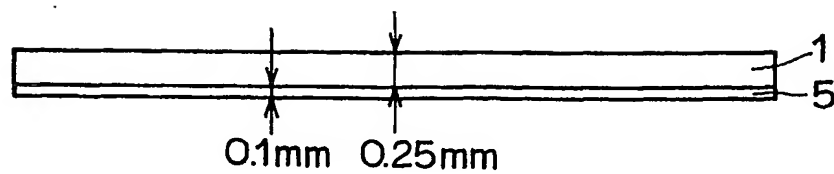


FIG. 9

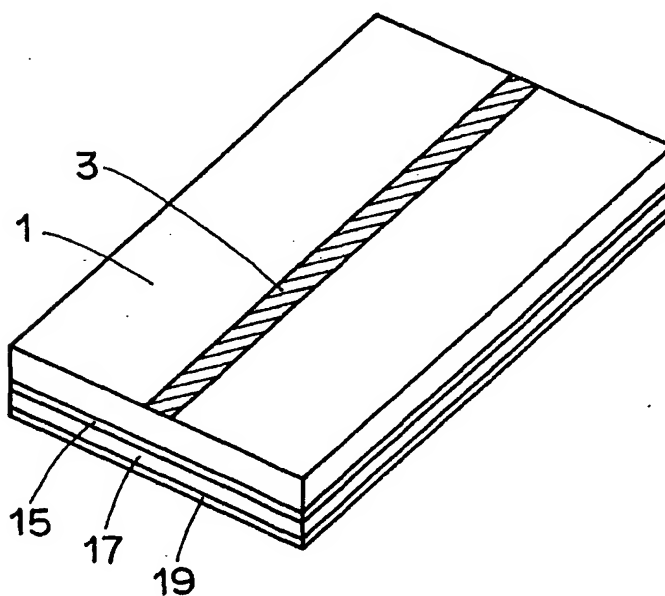


FIG. 10

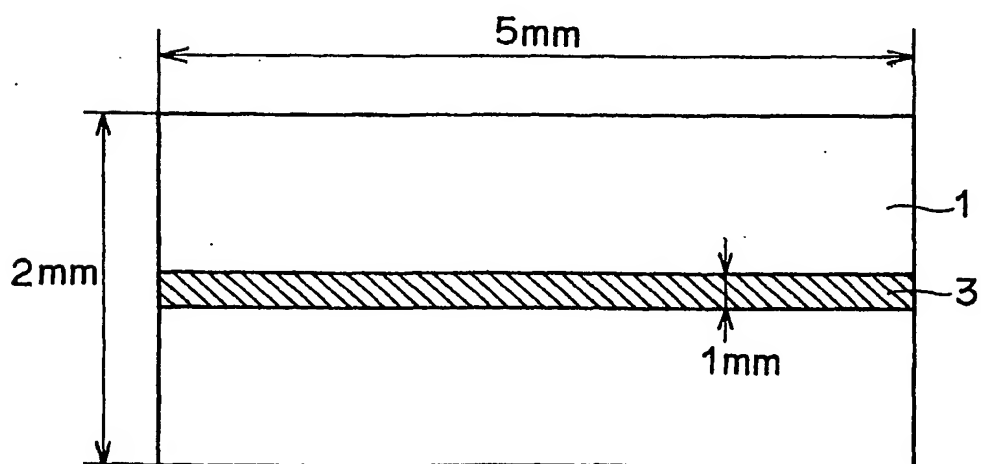
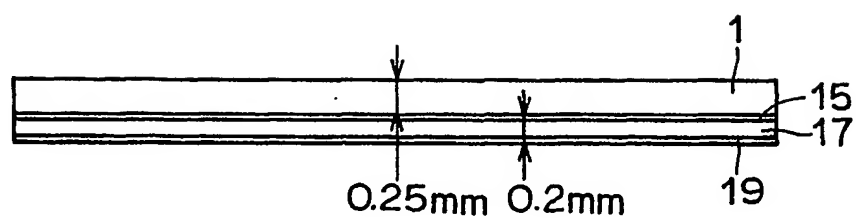


FIG. 11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00937

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C04B38/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B38/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-172090 A (Toray Industries, Inc.), 26 June, 2001 (26.06.01), Claims; examples (Family: none)	1-22
A	JP 8-295576 A (Eagle Kogyo Co., Ltd.), 12 November, 1996 (12.11.96), Claims; examples; drawings (Family: none)	1-22
A	JP 8-228105 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 03 September, 1996 (03.09.96), Claims; examples; drawings (Family: none)	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22 April, 2002 (20.04.02)Date of mailing of the international search report
14 May, 2002 (14.05.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00937

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0758633 A1 (ECC International Ltd.), 19 February, 1997 (19.02.97), Claims; examples; drawings & JP 9-165278 A Claims; examples; drawings	1-22

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/00937

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C04B38/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C04B38/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2001-172090 A (東レ株式会社) 2001. 06. 26 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-22
A	J P 8-295576 A (イーグル工業株式会社) 1996. 11. 12 特許請求の範囲、実施例、図面 (ファミリーなし)	1-22
A	J P 8-228105 A (住友電気工業株式会社) 1996. 09. 03 特許請求の範囲、実施例、図面 (ファミリーなし)	1-22
A	E P 0758633 A1 (ECC INTERNATIONAL LIMITED) 1997. 02. 19 特許請求の範囲、実施例、図面 & J P 9-165278 A 特許請求の範囲、実施例、図面	1-22

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 04. 02

国際調査報告の発送日

14.05.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

寺本 光生

4 T

7821

電話番号 03-3581-1101 内線 3463